



⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENT- UND  
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 197 46 780 A 1

⑯ Int. Cl. 6:  
C 11 D 3/50  
C 11 D 1/83  
C 11 D 17/00

DE 197 46 780 A 1

⑯ Aktenzeichen: 197 46 780.6  
⑯ Anmeldetag: 23. 10. 97  
⑯ Offenlegungstag: 29. 4. 99

⑯ Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑯ Erfinder:  
Paatz, Kathleen, Dr., 40589 Düsseldorf, DE; Lahn, Wolfgang, 47877 Willich, DE; Rähse, Wilfried, Dr., 40589 Düsseldorf, DE; Schnepf-Hentrich, Kathrin, Dr., 40595 Düsseldorf, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑯ Verfahren zur Herstellung von Duftperlen

⑯ Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Duftstoff-Formkörpern, insbesondere Duftperlen, mit Schüttgewichten oberhalb von 700 g/l, wobei man ein festes und im wesentlichen wasserfreies Vorgemisch aus  
a) 65 bis 95 Gew.-% Trägerstoff(en),  
b) 0 bis 10 Gew.-% Hilfsstoff(en) sowie  
c) 5 bis 25 Gew.-% Parfüm  
einer Granulation oder Preßagglomeration unterwirft.  
Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Duftstoff-Formkörper zur Beduftung von Wasch- und Reinigungsmitteln, Wasch- und Reinigungsmittel, die die erfindungsgemäß hergestellten Formkörper enthalten, sowie ein Verfahren zur Beduftung von Textilien in einer Waschmaschine.

DE 197 46 780 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung von Duftstoff-Formkörpern, insbesondere Duftperlen, die in Wasch- und Reinigungsmittel sowie Textilbehandlungs- und -nachbehandlungsmittel eingearbeitet werden können und die auf den behandelten Textilien einen duftverstärkenden Effekt bewirken. Weiter betrifft die Erfindung Wasch- und Reinigungsmittel, die die erfindungsgemäß hergestellten Formkörper enthalten und die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten Formkörper zur Beduftung von Waschflotten.

Bei der Textilwäsche, -behandlung und -nachbehandlung ist es heute üblich, den Waschmitteln und Nachbehandlungsmitteln geringe Mengen an Parfüm zuzumischen, die dazu dienen, der Wasch- oder Spülflüssigkeit selbst, aber auch dem mit der Wasch- oder Spülflüssigkeit behandelten Textilgut einen angenehmen Duft zu verleihen. Die Beduftung von Wasch- und Reinigungs- sowie Nachbehandlungsmitteln ist weiterhin neben Farbe und Aussehen ein wichtiger Aspekt des ästhetischen Produkteindrucks und ein wichtiger Punkt bei der Verbraucherentscheidung für oder gegen ein bestimmtes Produkt. Zur Beduftung kann das Parfüm entweder direkt in die Mittel eingearbeitet werden oder in einem zusätzlichen Schritt der Wasch- oder Spülflüssigkeit zugeführt werden. Der erste Weg legt eine bestimmte Produktcharakteristik fest, beim zweiten Weg kann der Verbraucher über unterschiedliche angebotene Duftvarianten über "seinen" Duft individuell entscheiden, vergleichbar der Wahl eines Eau de Toilettes oder eines Rasierwassers.

Duftstoff-Formkörper und Verfahren zur Beduftung von Wasch- und Spülflüssigkeiten sind dementsprechend im Stand der Technik breit beschrieben. So offenbart die DE 41 33 862 (Henkel) Tabletten, die Trägermaterialien, Duftstoffe und gegebenenfalls weitere in Wasch- und Reinigungsmittel übliche Inhaltsstoffe enthalten, wobei als Trägermaterial Sorbit und zusätzlich 20 bis 70 Gew.-% eines Sprudelsystems aus Carbonat und Säure eingesetzt werden. Diese Tabletten, die beispielsweise dem Nach- und Weichspülgang bei der Textilwäsche in einer Haushaltswaschmaschine zugesetzt werden können, enthalten dabei ca. 3 bis 15, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-% Duftstoff. Bedingt durch den hohen Sprengmittelgehalt der Tabletten, sind diese empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit und müssen entsprechend geschützt gelagert werden.

Aus der DE 39 11 363 (Baron Freytag von Loringhoven) ist ein Verfahren zur Herstellung einer mit Duftstoff angereicherten Wasch- oder Spülflüssigkeit und ein zu diesem Zweck dienendes Duftstoffzugabemittel bekannt. Die Zugabemittel, die in Form von Kapseln oder Tabletten vorliegen, enthalten den Duftstoff zusammen mit einem Emulgator in flüssiger Form (Kapseln) oder an Füll- und Trägerstoffe gebunden (Tabletten), wobei als Trägerstoffe Natrium-Aluminium-Silikate oder Cyclodextrine genannt werden. Der Duftstoffgehalt der Kapseln oder Tabletten liegt bei mindestens 1 g, wobei das Volumen der Mittel über  $1 \text{ cm}^3$  liegt. Bevorzugt sind Tabletten oder Kapseln mit mehr als 2,5 g Duftstoff und einem Volumen von mindestens  $5 \text{ cm}^3$ . Bei der Lagerung müssen derartige Tabletten oder Kapseln mit einer gas- und wasserdichten Ummantelung versehen werden, um die Inhaltsstoffe zu schützen. Weitergehende Einzelheiten über die Herstellung und die physikalischen Eigenschaften geeigneter Tabletten sind in dieser Druckschrift nicht enthalten.

Die internationale Anmeldung WO 94/25563 (Henkel-Ecolab) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von wasch- und reinigungsaktiven Formkörpern unter Anwendung der Mikrowellentechnik, das ohne Hochdruckverpressung arbeitet. Die auf diese Weise hergestellten Formkörper zeichnen sich durch eine extrem hohe Lösegeschwindigkeit bzw. Zerfallsgeschwindigkeit bei gleichzeitiger Bruchfestigkeit aus, ohne daß ein Sprengmittel notwendig ist. Gleichzeitig sind sie lagerstabil und können ohne zusätzliche Vorehrungen aufbewahrt werden. Es können auf diese Weise auch Formkörper hergestellt werden, die einen für Wasch- und Reinigungsmittel üblichen Gehalt an Parfümöl zwischen 1 und 3 Gew.-% aufweisen. Parfümöl sind in der Regel leicht flüchtig und könnten daher bereits unter Einwirkung der Mikrowellenbestrahlung verdampfen. Sollen höhere Anteile an leicht flüchtigen flüssigen Substanzen eingesetzt werden, wird daher ein Zweikomponentensystem, bestehend aus einer mit der Mikrowellentechnik hergestellten Komponente und einer der empfindlichen flüssigen Substanzen enthaltenden Komponenten beschrieben.

Teilchenförmige Additive zur Beduftung von Waschflotten und zum Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln sowie Verfahren zu ihrer Herstellung sind in den internationalen Patentanmeldungen WO 97/29176 und WO 97/29177 (Procter & Gamble) beschrieben. Nach der Lehre dieser Schriften werden poröse Trägermaterialien (z. B. Sucrose im Gemisch mit Zeolith X) mit Parfüm versetzt und schließlich mit einem coating-Material (Carbohydrate) überzogen und auf die gewünschte Teilchengrößeverteilung gebracht.

Die ältere deutsche Patentanmeldung 197 35 783.0 (Henkel) beschreibt hochdosierte Duftstoff-Formkörper, die Trägermaterial(ien), 20 bis 50 Gew.-% Duftstoff(e) und gegebenenfalls weitere in Wasch- und Reinigungsmitteln übliche Wirk- und Hilfsstoffe enthalten, wobei die Formkörper nach Abzug der Duftstoffmenge zu mindestens 50 Gew.-% ihres Gewichts aus Fettsäuren und fettsauren Salzen bestehen. Diese Duftstoff-Formkörper eignen sich sowohl zur Beduftung von Wasch- und Reinigungsmitteln als auch zur Beduftung von Textilien in einer Waschmaschine.

Ein Verfahren zum Aufbringen von Duftstoffen auf Textilgut in einer Waschmaschine wird in der DE 195 30 999 (Henkel) beschrieben. In diesem Verfahren wird ein duftstoffhaltiger Formkörper, der durch Bestrahlung mit Mikrowellen hergestellt wird, im Klarspülgang einer Waschmaschine verwendet. Die Herstellung der vorzugsweise kugelförmigen Formkörper mit Durchmessern oberhalb von 3 mm und Schüttgewichten bis zu 1100 g/l gelingt nach der Lehre dieser Schrift dadurch, daß man ein Gemisch aus überwiegend wasserlöslichen Trägerstoffen, hydratisierten Substanzen, optional Tensiden und Parfüm in geeignete Formen füllt und mit Hilfe von Mikrowellenstrahlung sintert. Die Duftstoffgehalte der Formkörper liegen zwischen 8 und 40 Gew.-%, als Trägerstoffe finden Stärken, Kieselsäuren, Silikate und Disilikate, Phosphate, Zeolithe, Alkalialsalze von Polycarbonsäuren, Oxidationsprodukte von Polyglucosanen sowie Polyaspartinsäuren Verwendung. Eine als wesentlich bezeichnete Voraussetzung des in dieser Schrift beschriebenen Formkörper-Herstellungsverfahrens ist, daß im Gemisch, das mit Hilfe der Mikrowellenstrahlung zu Formkörpern gesintert wird, zumindest teilweise gebundenes Wasser vorliegt, d. h. ein Teil der Ausgangsstoffe in hydratisierter Form vorliegt.

Die im Stand der Technik genannten Lösungsvorschläge benötigen entweder zusätzliche Sperr- bzw. Hüllschichten, um das Parfüm auf dem Träger zu fixieren, oder sind nicht gleichermaßen zur Beduftung von Wasch- und Reinigungsmitteln und zum direkten Einsatz als alleiniges Duftmittel, beispielsweise für den Klarspülgang in einer Waschmaschine geeignet. Zusätzlich können dem Stand der Technik über duftverstärkende Effekte auf den behandelten Textilien keine Angaben entnommen werden.

# DE 197 46 780 A 1

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren zur Herstellung von Duftstoff-Formkörpern und insbesondere Duftperlen bereitzustellen, die bis zu 15 Gew.-% Duftstoff enthalten und dennoch bei der Lagerung nicht mit einer gas- und wasserdichten Umhüllungsschicht oder Verpackung versehen werden müssen, um die Inhaltsstoffe zu schützen oder den Verlust von Duftstoff bei der Lagerung zu verhindern. Zusätzlich war es ein Ziel der vorliegenden Erfindung, eine Duftstoff-Angebotsform bereitzustellen, die sowohl als Compound in übliche Wasch- und Reinigungsmittel eingesetzt werden kann, als auch direkt zur individuellen Duftwahl in häuslichen Waschverfahren eingesetzt werden kann und auf den behandelten Textilien einen duftverstärkenden Eindruck bewirkt. 5

Gegenstand der Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Herstellung von Duftstoff-Formkörpern, insbesondere Duftperlen mit Schüttgewichten oberhalb von 700 g/l, wobei ein festes und im wesentlichen wasserfreies Vorgemisch aus 10

- a) 65 bis 95 Gew.-% Trägerstoff(en),
- b) 0 bis 10 Gew.-% Hilfsstoff(en) sowie
- c) 5 bis 25 Gew.-% Parfüm

einer Granulation oder Preßagglomeration unterworfen wird. 15

Dabei ist im Rahmen dieser Erfindung unter "im wesentlichen wasserfrei" ein Zustand zu verstehen, bei dem der Gehalt an flüssigem, d. h. nicht in Form von Hydratwasser und/oder Konstitutionswasser vorliegendem Wasser unter 2 Gew.-%, vorzugsweise unter 1 Gew.-% und insbesondere sogar unter 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Vorgemisch, liegt. Wasser kann dementsprechend im wesentlichen nur in chemisch und/oder physikalisch gebundener Form bzw. als Bestandteil der als Feststoff vorliegenden Rohstoffe bzw. Compounds, aber nicht als Flüssigkeit, Lösung oder Dispersion in das Verfahren zur Herstellung des Vorgemisches eingebracht werden. Vorteilhafterweise weist das Vorgemisch insgesamt einen Wassergehalt von nicht mehr als 15 Gew.-% auf, wobei dieses Wasser also nicht in flüssiger freier Form, sondern chemisch und/oder physikalisch gebunden vorliegt, und es insbesondere bevorzugt ist, daß der Gehalt an nicht an Zeolith und/oder an Silikaten gebundenem Wasser im festen Vorgemisch nicht mehr als 10 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als 7 Gew.-% beträgt. 20

Die Trägerstoffe haben die Aufgabe, die zumeist flüssigen Komponenten des Parfüms aufzunehmen, ohne daß die Teilchen untereinander verkleben. Erst durch die Einwirkung der Mischwerkzeuge bei der Granulation oder höherer Scherkräfte bei der Preßagglomeration wird – gegebenenfalls durch den Zusatz von Hilfsstoff(en) – ein homogenes plastifiziertes Gemisch erhalten, bei dem das Parfüm fein verteilt in den Träger eingearbeitet wird. Diese Verfahrensweise hat gegenüber dem herkömmlichen Auftragen von Parfüm auf poröse Trägerstoffe deutliche Vorteile, wie später noch näher beschrieben wird. 25

Bevorzugte Trägerstoffe sind ausgewählt aus der Gruppe der Tenside, Tensidcompounds, Di- und Polysaccharide, Silikate, Zeolith, Carbonate, Sulfate und Citrate und werden in Mengen zwischen 65 und 95 Gew.-%, vorzugsweise von 70 bis 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des entstehenden Formkörpers, eingesetzt. 30

Als tensidische Trägerstoffe können sämtliche bei Temperaturen bis 40°C festen Tenside bzw. Tensidcompounds eingesetzt werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter dem Begriff "Tensidcompound" eine tensidhaltige Zubereitung verstanden, die neben üblichen Trägermaterialien und Hilfsstoffen mindestens 20 Gew.-% eines anionischen, kationischen oder nichtionischen Tensids, bezogen auf das Tensidcompound, enthält. Die in Tensidcompounds üblichen Trägerstoffe können dabei vorzugsweise identisch mit den vorgenannten Trägerstoffen, die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, sein, es können aber auch andere als die oben genannten Trägerstoffe als Träger in den Tensidcompounds enthalten sein. 35

In bevorzugten Verfahren werden ein oder mehrere Aniontensidcompounds oder Aniontenside, insbesondere Seifen, in Mengen von 65 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise von 70 bis 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des entstehenden Formkörpers, als Trägermaterialien eingesetzt. Beispiele für Aniontensidcompounds sind dabei Alkylbenzolsulfonat(ABS)-Compounds auf Silikat- oder Zeolith-Trägern mit ABS-Gehalten von beispielsweise 10, 15, 20 oder 30 Gew.-%, Fettalkoholsulfat(FAS)-Compounds auf Silikat-, Zeolith- oder Natriumsulfat-Trägern mit Aktivsubstanzgehalten von beispielsweise 50–70, 80 oder 90 Gew.-% sowie aniontensidhaltige Compounds auf Basis Natriumcarbonat/Natriumsilikat mit Aniontensidgehalten oberhalb von 40 Gew.-%. 45

Auch die reinen Aniontenside können im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Trägerstoffe eingesetzt werden, sofern sie fest sind und sich ihr Einsatz nicht wegen eventueller Hygroskopizität verbietet. Insbesondere Seifen sind dabei als reinaniontensidische Trägerstoffe bevorzugt, da sie einerseits bis zu hohen Temperaturen fest bleiben können und andererseits keine Probleme hinsichtlich einer unerwünschten Wasseraufnahme verursachen. Als Seifen finden in den Trägermaterialien für die erfindungsgemäßen Formkörper sämtliche Salze von Fettsäuren Verwendung. Während prinzipiell beispielsweise Aluminium-, Erdalkali- und Alkalimetallsalze der Fettsäuren eingesetzt werden können, sind Formkörper bevorzugt, in denen die Alkalimetall und aus diesen wiederum bevorzugt die Natriumsalze der Fettsäuren enthalten sind. Als Fettsäuren, deren Salze als Trägermaterial eingesetzt werden können, sind sämtliche aus pflanzlichen oder tierischen Ölen und Fetten gewonnenen Säuren geeignet. Die Fettsäuren können gesättigt oder ein- bis mehrfach ungesättigt sein. Selbstverständlich können nicht nur "reine" Fettsäuren eingesetzt werden, sondern auch die bei der Spaltung aus Fetten und Ölen, beispielsweise Palmkern-, Kokos-, Erdnuß- oder Rübel bzw. Rindertalg, gewonnenen technischen Fettsäuregemische, wobei diese Gemische aus ökonomischer Sicht wiederum deutlich bevorzugt sind. 50

So lassen sich in den Trägermaterialien für die erfindungsgemäßen hochdosierten Duftstoff-Formkörper beispielsweise einzelne Spezies oder Gemische der Salze folgender Säuren einsetzen: Caprylsäure, Pelargonsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Octadecan-12-ol-säure, Arachinsäure, Behensäure, Lignocerinsäure, Cerotinsäure, Melissinsäure, 10-Undecensäure, Petroselinsäure, Petroselaidinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Ricinolsäure, Linolaidinsäure,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Eläosterainsäure, Gadoleinsäure, Erucasäure, Brassidinsäure. Selbstverständlich sind auch die Salze der Fettsäuren mit ungerader Anzahl von C-Atomen einsetzbar, beispielsweise die Salze von Undecansäure, Tridecansäure, Pentadecansäure, Heptadecansäure, Nonadecansäure, Heneicosansäure, Tricosansäure, Pentacosansäure, Heptacosansäure. 55

In besonders bevorzugten Verfahren werden als Trägerstoff(e) ein oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Natriumsalze von gesättigten oder ungesättigten C<sub>8-24</sub>-Fettsäuren, vorzugsweise von gesättigten oder ungesättigten C<sub>12-18</sub>-Fettsäuren und insbesondere von gesättigten oder ungesättigten C<sub>16</sub>-Fettsäuren, in Mengen von 75 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise von 80 bis 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des entstehenden Formkörpers, eingesetzt.

5 Weitere geeignete Trägerstoffe sind beispielsweise Di- und Polysaccharide, wobei von Saccharose und Maltose über Oligosaccharide bis hin zu den "klassischen" Polysacchariden wie Cellulose und Stärke sowie deren Derivaten eine breite Palette an Stoffen eingesetzt werden kann. Unter den Stoffen aus dieser Untergruppe sind wiederum die Stärken besonders bevorzugt.

Auch die üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzten Trägerstoffe wie Silikate und Zeolithe sind im 10 Rahmen der vorliegenden Erfindung als Trägerstoffe geeignet. Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird beispielsweise Zeolith MAP® (Handelsprodukt der Firma Crosfield) eingesetzt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P, beispielsweise ein Co-Kristallisat aus den Zeolithen A und X, der Vegobond® AX (Handelsprodukt der Condea Augusta S.p.A.). Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, daß der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese geringe Zusätze an anionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C<sub>12-C<sub>18</sub></sub>-Fetalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen, C<sub>12-C<sub>14</sub></sub>-Fettaikoholen mit 4 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierten Isotridecanolen. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 15 18 bis 20 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Geeignete Trägerstoffe sind auch schichtförmige Natriumsilikate der allgemeinen Formel NaMSi<sub>x</sub>O<sub>2x+1</sub> · yH<sub>2</sub>O, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für 20 Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β- als auch δ-Natriumdisilikate Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · yH<sub>2</sub>O bevorzugt.

Zu den bevorzugten Buildernsubstanzen gehören auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul Na<sub>2</sub>O : SiO<sub>2</sub> von 1 : 2 bis 1 : 3,3, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 2,8 und insbesondere von 1 : 2 bis 1 : 2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten 30 kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/ Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen werden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es 35 kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwischene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silikate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE-A-44 00 024 beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

Geeignete Trägermaterialien sind weiterhin Schichtsilikate natürlichen und synthetischen Ursprungs. Derartige Schichtsilikate sind beispielsweise aus den Patentanmeldungen DE-B-23 34 899, EP-A-0 026 529 und DE-A-35 26 405 bekannt. Ihre Verwendbarkeit ist nicht auf eine spezielle Zusammensetzung bzw. Strukturformel beschränkt. Bevorzugt 45 sind hier jedoch Smectite, insbesondere Bentonite.

Geeignete Schichtsilikate, die zur Gruppe der mit Wasser quellfähigen Smectite zählen, sind beispielsweise Montmorillonit, Hectorit oder Saponit. Zusätzlich können in das Kristallgitter der Schichtsilikate gemäß den vorstehenden Formeln geringe Mengen an Eisen eingebaut sein. Ferner können die Schichtsilikate aufgrund ihrer ionenaustauschenden 50 Eigenschaften Wasserstoff-, Alkali-, Erdalkali-Ionen, insbesondere Na<sup>+</sup> und Ca<sup>2+</sup> enthalten. Die Hydratwassermenge liegt meist im Bereich von 8 bis 20 Gew.-% und ist vom Quellzustand bzw. von der Art der Bearbeitung abhängig. Brauchbare Schichtsilikate sind beispielsweise aus US-A-3,966,629, EP-A-0 026 529 und EP-A-0 028 432 bekannt. Vorzugsweise werden Schichtsilikate verwendet, die aufgrund einer Alkalibehandlung weitgehend frei von Calciumionen und stark färbenden Eisensionen sind.

Brauchbare organische Trägerstoffe sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitritoltrissigsäure (N'TA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Eigenschaft als Trägersubstanz 60 typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderden pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen. Vorzugsweise werden diese Säuren, wenn sie im erfindungsgemäßen Vorgemisch eingesetzt und nicht nachträglich zugemischt werden, wasserfrei eingesetzt.

65 Gegebenenfalls kann das Vorgemisch Hilfsstoffe enthalten, welche den Zusammenhalt der Trägerteilchen, die mit dem Parfüm vermischt wurden, verbessern und unter den Verfahrensbedingungen der Granulation oder Preßagglomeration die festen Teilchen derart von den Hilfsstoffen umschlossen und anschließend miteinander verkleben, daß die fertiggestellten Endprodukte nahezu genau aus diesen vielen kleinen Einzelteilchen aufgebaut sind, welche durch den Hilfs-

# DE 197 46 780 A 1

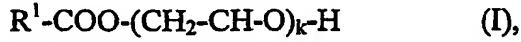
stoffe, der die Aufgabe einer vorzugsweisen dünnen Trennwand zwischen diesen Einzelteilchen übernimmt, zusammengehalten werden.

Diese Hilfsstoffe erleichtern einerseits die Plastifizierung des Vorgemischs unter den Verfahrensbedingungen der Granulation oder Preßagglomeration, andererseits entfalten sie bei der Auflösung der Duftstoff-Formkörper desintegrationsfördernde Eigenschaften, ohne daß die Formkörper bei Transport oder Lagerung miteinander verkleben.

Geeignete Hilfsstoffe sind solche aus der Gruppe der Polyethylenglycole, der Fettalkoholethoxylate und Fettsäurealkoxylate, die in bevorzugten Verfahren in Mengen von 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 9 Gew.-% und insbesondere von 5 bis 7 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des entstehenden Formkörpers, eingesetzt werden.

Die optional einzusetzenden Fettsäurealkoxylate lassen sich dabei durch die allgemeine Formel I beschreiben:

10



|

R<sup>2</sup>

15

in der R<sup>1</sup> ausgewählt ist aus C<sub>7-17</sub>-Alkyl- oder -Alkenyl, R<sup>2</sup> = -H oder -CH<sub>3</sub> und k = 2 bis 10.

Geeignete Fettalkoholalkoxylate genügen der Formel II:

20



|

R<sup>4</sup>

25

in der R<sup>3</sup> ausgewählt ist aus C<sub>8-18</sub>-Alkyl- oder -Alkenyl, R<sup>4</sup> = -H oder -CH<sub>3</sub> und l = 2 bis 10.

In beiden Fällen lassen sich die entsprechenden Hilfsstoffe durch Ethoxylierung oder Propoxylierung von Fettsäuren bzw. Fettalkoholen in an sich bekannter Weise leicht herstellen, wobei technische Gemische der einzelnen Spezies aus ökonomischen Gründen bevorzugt sind.

Weitere geeignete Hilfsstoffe sind Polyethylenglycole (kurz PEG), die durch die allgemeine Formel III beschrieben werden können:

30



in der der Polymerisationsgrad n von ca. 5 bis zu > 100.000, entsprechend Molmassen von 200 bis 5.000.000 g mol<sup>-1</sup>, variieren kann. Die Produkte mit Molmassen unter 25.000 g mol<sup>-1</sup> werden dabei als eigentliche Polyethylenglycole bezeichnet, während höhermolekulare Produkte in der Literatur oftmals als Polyethylenoxide (kurz: PEOX) bezeichnet werden. Die vorzugsweise eingesetzten Polyethylenglycole können eine lineare oder verzweigte Struktur aufweisen, wobei insbesondere lineare Polyethylenglycole bevorzugt sind.

35

Zu den insbesondere bevorzugten Polyethylenglykolen gehören solche mit relativen Molekülmassen zwischen 2000 und 12000, vorteilhafterweise um 4000, wobei Polyethylenglycole mit relativen Molekülmassen unterhalb 3500 und oberhalb 5000 insbesondere in Kombination mit Polyethylenglykolen mit einer relativen Molekülmasse um 4000 eingesetzt werden können und derartige Kombinationen vorteilhafterweise zu mehr als 50 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Menge der Polyethylenglykole, Polyethylenglycole mit einer relativen Molekülmasse zwischen 3500 und 5000 aufweisen. Als Bindemittel können jedoch auch Polyethylenglycole eingesetzt werden, welche an sich bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar in flüssigem Zustand vorliegen; hier ist vor allem von Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 200, 400 und 600 die Rede.

40

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren bevorzugt, in dem als Hilfsstoffe ein oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Polyethylenglycole mit Molmassen zwischen 2 und 15 kg mol<sup>-1</sup>, vorzugsweise zwischen 4 und 10 kg mol<sup>-1</sup>, in Mengen von 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 9 Gew.-% und insbesondere von 5 bis 7 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des entstehenden Formkörpers, eingesetzt werden.

45

Als Parfümöl bzw. Duftstoffe können im erfundungsgemäßen Verfahren einzelne Riechstoffverbindungen, z. B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z. B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyryl, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat (DMBCA), Phenylethylacetat, Benzylacetat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrrylpropionat, Benzylsalicylat, Cyclohexylsalicylat, Floramat, Melusat und Jasmeyclat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether und Ambroxan, zu den Aldehyden z. B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxy-acetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z. B. die Jonone,  $\alpha$ -Isomethylionon und Methyl-cedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpineol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen.

55

Solche Parfümöl können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z. B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller-Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliol, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

65

Das im wesentlichen wasserfreie Vorgemisch wird nach dem Zusammengießen der einzelnen Bestandteile einer Granulation oder Preßagglomeration unterworfen. Bei der Granulation wird das Vorgemisch durch die umlaufenden Misch-

werkzeuge verdichtet und homogenisiert und zu Duftstoff-Formkörpern, insbesondere Duftperlen, granuliert. Die Granulation des im wesentlichen wasserfreien Vorgemischs liefert dabei Duftperlen mit einem breiteren Kornspektrum (Grob- und Feinanteile), weshalb die Verfahrensvariante der Preßagglomeration gegenüber der Granulation bevorzugt ist.

5 Bei dem Verfahren der Preßagglomeration wird das Vorgemisch unter Druck und unter Einwirkung von Scherkräften verdichtet und plastifiziert, dabei homogenisiert und anschließend formgebend aus den Apparaten ausgetragen. Die technisch bedeutsamsten Preßagglomerationenverfahren sind die Extrusion, die Walzenkompaktierung, die Pelletierung und das Tablettieren. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Preßagglomerationenverfahren sind die Extrusion, die Walzenkompaktierung und die Pelletierung.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird dabei das Vorgemisch vorzugsweise kontinuierlich einem Planetenwalzenextruder oder einem 2-Wellen-Extruder bzw. 2-Schnecken-Extruder mit gleichlaufender oder gegenlaufender Schneckenführung zugeführt, dessen Gehäuse und dessen Extruder-Granulierkopf auf die vorbestimmte Extrudertemperatur aufgeheizt sein können. Unter der Schereinwirkung der Extruderschnecken wird das Vorgemisch unter Druck, der vorzugsweise mindestens 25 bar beträgt, bei extrem hohen Durchsätzen in Abhängigkeit von dem eingesetzten Apparat aber auch darunter liegen kann, verdichtet, plastifiziert, in Form feiner Stränge durch die Lochdüsenplatte im Extruderkopf extrudiert und schließlich das Extrudat mittels eines rotierenden Abschlagmessers vorzugsweise zu etwa kugelförmigen bis zylindrischen Granulatkörnern verkleinert. Der Lochdurchmesser der Lochdüsenplatte und die Strangschnittlänge werden dabei auf die gewählte Granulatdimension abgestimmt. In dieser Ausführungsform gelingt die Herstellung von Granulaten einer im wesentlichen gleichmäßig vorherbestimmten Teilchengröße, wobei im einzelnen die absoluten Teilchengrößen dem beabsichtigten Einsatzzweck angepaßt sein können. Im allgemeinen werden Teilchendurchmesser bis höchstens 0,8 cm bevorzugt. Wichtige Ausführungsformen sehen hier die Herstellung von einheitlichen Granulaten im Millimeterbereich, beispielsweise im Bereich von 0,5 bis 5 mm und insbesondere im Bereich von etwa 0,8 bis 3 mm vor. Das Länge/Durchmesser-Verhältnis der abgeschlagenen primären Granulate liegt dabei in einer wichtigen Ausführungsform im Bereich von etwa 1 : 1 bis etwa 3 : 1. Weiterhin ist es bevorzugt, das noch plastische 20 Primärgranulat einem weiteren formgebenden Verarbeitungsschritt zuzuführen; dabei werden am Rohextrudat vorliegende Kanten abgerundet, so daß letztlich kugelförmig bis annähernd kugelförmige Extrudatkörper erhalten werden können. Falls gewünscht können in dieser Stufe geringe Mengen an Trockenpulver, beispielsweise Zcolithpulver wie Zcolith NaA-Pulver, mitverwendet werden. Diese Formgebung kann in marktgängigen Rondiergeräten erfolgen. Dabei ist darauf zu achten, daß in dieser Stufe nur geringe Mengen an Feinkornanteil entstehen. Eine Trocknung der entstehenden Extrudate erübrigt sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung, da das Verfahren erfindungsgemäß im wesentlichen wasserfrei, also ohne die Zugabe von freiem, nicht-gebundenem Wasser erfolgt.

25 Alternativ können Extrusionen/Verpressungen auch in Niedrigdruckextrudern, in der Kahl-Presse oder im Bextruder durchgeführt werden.

Ebenso wie im Extrusionsverfahren ist es auch in den anderen Herstellungsverfahren bevorzugt, die entstandenen 35 Primärgranulat/Kompakte ein weiteren formgebenden Verarbeitungsschritt zuzuführen, insbesondere einer Ver rundung zuzuführen, so daß letztlich kugelförmig bis annähernd kugelförmige (perlenförmige) Körner erhalten werden können.

Dadurch, daß das erfindungsgemäße Verfahren im wesentlichen wasserfrei – d. h. mit Ausnahme von Wassergehalten ("Verunreinigungen") der eingesetzten festen Rohstoffe wasserfrei – durchgeführt wird, wird ein ökologisch wertvolles 40 Verfahren bereitgestellt, da durch den Verzicht auf einen nachfolgenden Trocknungsschritt nicht nur Energie gespart wird sondern auch Emissionen, wie sie überwiegend bei herkömmlichen Trocknungsarten auftreten, vermieden werden können. Darüber hinaus ermöglicht der Verzicht auf nachfolgende Trocknungsschritte erst die Einarbeitung der Duftstoffe in das Vorgemisch und somit die Herstellung der erfindungsgemäßen Duftstoff-Formkörper, insbesondere Duftperlen.

45 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das erfindungsgemäße Verfahren mittels einer Walzenkompaktierung durchgeführt. Hierbei wird das duftstoffhaltige feste und im wesentlichen wasserfreie Vorgemisch gezielt zwischen zwei glatte oder mit Vertiefungen von definierter Form versehene Walzen eindosiert und zwischen den beiden Walzen unter Druck zu einem blattförmigen Kompaktat, der sogenannten Schülppe, ausgewalzt. Die Walzen üben auf das Vorgemisch einen hohen Liniendruck aus und können je nach Bedarf zusätzlich geheizt bzw. 50 gekühlt werden. Bei der Verwendung von Glattwalzen erhält man glatte, unstrukturierte Schülpbenänder, während durch die Verwendung strukturierter Walzen entsprechend strukturierte Schülpben erzeugt werden können, in denen beispielsweise bestimmte Formen der späteren Duftstoff-Formkörper vorgegeben werden können. Das Schülpbenband wird nachfolgend durch eine Abschlag- und Zerkleinerungsvorgang in kleinere Stücke gebrochen und kann auf diese Weise zu Granulatkörnern verarbeitet werden, die durch weitere an sich bekannte Oberflächenbehandlungsverfahren weiter vergütet, insbesondere in annähernd kugelförmige Gestalt gebracht werden können.

55 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das erfindungsgemäße Verfahren mittels einer Pelletierung durchgeführt. Hierbei wird das duftstoffhaltige feste und im wesentlichen wasserfreie Vorgemisch auf eine perforierte Fläche aufgebracht und mittels eines druckgebenden Körpers unter Plastifizierung durch die Löcher gedrückt. Bei üblichen Ausführungsformen von Pelletpressen wird das Vorgemisch unter Druck verdichtet, plastifiziert, mittels einer rotierenden Walze in Form feiner Stränge durch eine perforierte Fläche gedrückt und schließlich mit einer Abschlagvorrichtung zu Granulatkörnern zerkleinert. Hierbei sind die unterschiedlichsten Ausgestaltungen von Druckwalze und perforierter Matrize denkbar. So finden beispielsweise flache perforierte Teller ebenso Anwendung wie konkave oder konvexe Ringmatrizen, durch die das Material mittels einer oder mehrerer Druckwalzen hindurchgepreßt wird. Die Preßrollen können bei den Tellergeräten auch konisch geformt sein, in den ringförmigen Geräten können Matrizen und Preßrolle(n) gleichläufigen oder gegenläufigen Drehsinn besitzen. Ein zur Durchführung des erfindungsgemäß 60 Verfahrens geeigneter Apparat wird beispielsweise in der deutschen Offenlegungsschrift DE 38 16 842 (Schlüter GmbH) beschrieben. Die in dieser Schrift offenbare Ringmatrizenpresse besteht aus einer rotierenden, von Preßkanälen durchsetzten Ringmatrize und wenigstens einer mit deren Innenfläche in Wirkverbindung stehenden Preßrolle, die das

dem Matrizenraum zugeführte Material durch die Preßkanäle in einen Materialaustrag preßt. Hierbei sind Ringmatrize und Preßrolle gleichsinnig antreibbar, wodurch eine verringerte Scherbelastung und damit geringere Temperaturerhöhung des Vorgemischs realisierbar ist. Selbstverständlich kann aber auch bei der Pelletierung mit heiz- oder kühlbaren Walzen gearbeitet werden, um eine gewünschte Temperatur des Vorgemischs einzustellen.

Ein weiteres Preßagglomerationsverfahren, das erfindungsgemäß eingesetzt werden kann, ist die Tablettierung. Aufgrund der Größe der hergestellten Formkörper kann es bei der Tablettierung sinnvoll sein, zusätzlich zum Bindemittel übliche Desintegrationshilfsmittel, beispielsweise Cellulose und ihre Derivate oder quervernetztes PVP zuzusetzen, die die Desintegration der Preßlinge in der Waschflotte erleichtern.

Die erfindungsgemäß hergestellten Duftstoff-Formkörper können zusätzlich noch nachträglich mit Parfüm bedüstet werden. Auch die herkömmliche Beduftungsvariante, d. h. die Abpuderung und Bedüsung mit Parfüm, lässt sich bei den erfindungsgemäß hergestellten Duftstoff-Formkörpern durchführen.

Vorteilhafterweise werden bei den erfindungsgemäß hergestellten Duftstoff-Formkörpern mindestens 30 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 40 Gew.-% und insbesondere mindestens 50 Gew.-% des insgesamt im Formkörper enthaltenen Parfüms über das erfindungsgemäße Herstellverfahren in die Mittel eingebracht, d. h. in die Granulate bzw. Preßagglomerate eingearbeitet, während die restlichen 70 Gew.-%, vorzugsweise 60 Gew.-% und insbesondere 50 Gew.-% des insgesamt im Mittel enthaltenen Parfüms auf die Granulate bzw. Preßagglomerate, die gegebenenfalls oberflächenbehandelt sein können, aufgesprührt oder anders aufgebracht werden.

Durch die Aufteilung des Gesamt-Parfümgehaltes der Mittel in Parfüm, welches in den Granulaten bzw. Preßagglomeraten enthalten ist und Parfüm, das an den Granulaten bzw. Preßagglomeraten haftet, lässt sich eine Vielzahl von Produktcharakteristiken realisieren, die erst durch das erfindungsgemäße Verfahren möglich werden. So ist es beispielsweise denkbar und möglich, den Gesamt-Parfümgehalt der Mittel in zwei Portionen x und y aufzuteilen, wobei der Anteil x aus haftfesten, d. h. weniger flüchtigen und der Anteil y aus leichter flüchtigen Parfümölen besteht.

Es sind nun Wasch- oder Reinigungsmittel herstellbar, in denen der Anteil des Parfüms, der über die Granulaten bzw. Preßagglomerate in die Mittel eingebracht wird, hauptsächlich aus haftfesten Riechstoffen zusammengesetzt ist. Auf diese Weise können haftfeste Riechstoffe, die die behandelten Gegenstände, insbesondere Textilien, beduftet sollen, im Produkt "festgehalten" werden und ihre Wirkung dadurch hauptsächlich auf der behandelten Wäsche entfalten. Demgegenüber tragen die leichter flüchtigen Riechstoffe zu einer intensiveren Beduftung der Mittel an sich bei. Auf diese Weise ist es auch möglich, Wasch- und Reinigungsmittel herzustellen, die als Mittel einen Geruch aufweisen, der sich vom Geruch der behandelten Gegenstände unterscheidet. Der Kreativität von Parfümeure sind dabei kaum Grenzen gesetzt, da über die Wahl der Riechstoffe einerseits und über die Wahl der Einarbeitungsmethode in die Mittel andererseits nahezu grenzenlose Möglichkeiten existieren, die Mittel und über die Mittel die mit ihnen behandelten Gegenstände zu beduftet.

Das oben beschriebene Prinzip lässt sich selbstverständlich auch umkehren, indem die leichter flüchtigen Riechstoffe in die Granulaten bzw. Preßagglomerate inkorporiert und die schwerer flüchtigen, haftfesten Riechstoffe auf die Mittel aufgesprührt werden. Auf diese Weise wird der Verlust der leichter flüchtigen Riechstoffe aus der Verpackung bei Lagerung und Transport minimiert, während die Duftcharakteristik der Mittel von den haftfesten Parfümen bestimmt wird.

Die allgemeine Beschreibung der einsetzbaren Parfüme (siehe oben) stellte allgemein die unterschiedlichen Substanzklassen von Riechstoffen dar. Um wahrnehmbar zu sein, muß ein Riechstoff flüchtig sein, wobei neben der Natur der funktionellen Gruppen und der Struktur der chemischen Verbindung auch die Molmasse eine wichtige Rolle spielt. So besitzen die meisten Riechstoffe Molmassen bis etwa 200 Dalton, während Molmassen von 300 Dalton und darüber eher eine Ausnahme darstellen. Aufgrund der unterschiedlichen Flüchtigkeit von Riechstoffen verändert sich der Geruch eines aus mehreren Riechstoffen zusammengesetzten Parfüms bzw. Duftstoffs während des Verdampfens, wobei man die Geruchseindrücke in "Kopfnote" (top note), "Herz- bzw. Mittelnote" (middle note bzw. body) sowie "Basisnote" (end note bzw. dry out) unterteilt. Da die Geruchswahrnehmung zu einem großen Teil auch auf der Geruchsintensität beruht, besteht die Kopfnote eines Parfüms bzw. Duftstoffs nicht allein aus leichtflüchtigen Verbindungen, während die Basisnote zum größten Teil aus weniger flüchtigen, d. h. haftfesten Riechstoffen besteht. Bei der Komposition von Parfüms können leichter flüchtige Riechstoffe beispielsweise an bestimmte Fixative gebunden werden, wodurch ihr zu schnelles Verdampfen verhindert wird. Die oben beschriebene Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, in der die leichter flüchtigen Riechstoffe bzw. Duftstoffe in das Preßagglomerat inkorporiert werden, ist eine solche Methode zur Riechstofffixierung. Bei der nachfolgenden Einteilung der Riechstoffe in "leichter flüchtige" bzw. "haftfeste" Riechstoffe ist also über den Geruchseindruck und darüber, ob der entsprechende Riechstoff als Kopf- oder Herznote wahrgenommen wird, nichts ausgesagt.

Haftfeste Riechstoffe, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind, sind beispielsweise die ätherischen Öle wie Angelikawurzelöl, Anisöl, Arnikablütenöl, Basilikumöl, Bayöl, Bergamottöl, Champacablütenöl, Edeltannenöl, Edeltannenzapfenöl, Elemiöl, Eukalyptusöl, Fenchelöl, Fichtennadelöl, Galbanumöl, Geraniumöl, Gingergrasöl, Guajakholzöl, Gurjunbalsamöl, Helichrysumöl, Ho-Öl, Ingweröl, Irisöl, Kajeputöl, Kalmusöl, Kamillenöl, Kampferöl, Kanyaköl, Kardamomenöl, Kassiaöl, Kiefernadelöl, Kopaivabalsamöl, Korianderöl, Krauseminzeöl, Kümmelöl, Kuminöl, Lavendelöl, Lemongrasöl, Limetteöl, Mandarinenöl, Melissenöl, Moschuskörneröl, Myrrhenöl, Nelkenöl, Neroniöl, Niaouliöl, Olibanumöl, Orangenöl, Origanumöl, Palmarosaöl, Patschuliöl, Perubalsamöl, Petitgrainöl, Pfefferöl, Pfefferminzöl, Pimentöl, Pine-Öl, Rosenöl, Rosmarinöl, Sandelholzöl, Sellerieöl, Spiköl, Sternanisöl, Terpentinöl, Thujaöl, Thymianöl, Verbenaöl, Vetiveröl, Wacholderheeröl, Wermutöl, Wintergrünöl, Ylang-Ylang-Öl, Ysop-Öl, Zimtöl, Zimtblätteröl, Zitronellöl, Zitronenöl sowie Zypressenöl.

Aber auch die höhersiedenden bzw. festen Riechstoffe natürlichen oder synthetischen Ursprungs können im Rahmen der vorliegenden Erfindung als haftfeste Riechstoffe bzw. Riechstoffgemische, also Duftstoffe, eingesetzt werden. Zu diesen Verbindungen zählen die nachfolgend genannten Verbindungen sowie Mischungen aus diesen: Ambrettol,  $\alpha$ -Amylzimtaldehyd, Anethol, Anisaldehyd, Anisalkohol, Anisol, Anthranilsäuremethylester, Acetophenon, Benzylaceton, Benzaldehyd, Benzoesäureethylester, Benzophenon, Benzylkohol, Benzylacetat, Benzylbenzoat, Benzylformiat, Benzylvalerianat, Borneol, Bornylacetat,  $\alpha$ -Bromstyrol, n-Decylaldehyd, n-Dodecylaldehyd, Eugenol, Eugenolmethylether, Eukalyptol, Farnesol, Fenchon, Fenchylacetat, Geranylacetat, Geranylformiat, Heliotropin, Heptincarbonsäuremethyle-

ster, Heptaldehyd, Hydrochinon-Dimethylether, Hydroxyzimtaldehyd, Hydroxyzimtalkohol, Indol, Iron, Isoeugenol, Isoeugenolmethylether, Isosafrol, Jasmon, Kampfer, Karvakrol, Karvon, p-Kresolmethylether, Cumarin, p-Methoxyacetophenon, Methyl-n-amylketon, Methylanthranilsäuremethylester, p-Methylacetophenon, Methylchavikol, p-Methylchinnolin, Methyl- $\beta$ -naphthylketon, Methyl-n-nonylacetraldehyd, Methyl-n-nonylketon, Muskon,  $\beta$ -Naphtholethylether,  $\beta$ -Naphtholmethylether, Nerol, Nitrobenzol, n-Nonylaldehyd, Nonylalkohol, n-Octylaldehyd, p-Oxy-Acetophenon, Penta-

5 dekanolid,  $\beta$ -Phenylethylalkohol, Phenylacetalddehyd-Dimethyacetal, Phenylessigsäure, Pulegon, Satrol, Salicylsäureisoamylester, Salicylsäuremethylester, Salicylsäurehexylester, Salicylsäurecyclohexylester, Santalol, Skatol, Terpineol, Thymen, Thymol,  $\gamma$ -Undelacton, Vanillin, Veratrumaldehyd, Zimtaldehyd, Zimtalkohol, Zimtsäure, Zimtsäureethylester, Zimtsäurebenzylester.

10 Zu den leichter flüchtigen Riechstoffen zählen insbesondere die niedriger siedenden Riechstoffe natürlichen oder synthetischen Ursprung, die allein oder in Mischungen eingesetzt werden können. Beispiele für leichter flüchtige Riechstoffe sind Alkylisothiocyanate (Alkylsenföle), Butandion, Limonen, Linalool, Linaylacetat und -propionat, Menthol, Menthon, Methyl-n-heptenon, Phellandren, Phenylacetalddehyd, Terpinylacetat, Zitral, Zitronellal.

15 In das erfindungsgemäße Verfahren lassen sich zusätzlich zu den genannten Bestandteilen des im wesentlichen wasserfreien Vorgemischs weitere Inhaltsstoffe in untergeordneten Mengen von 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% und insbesondere 1 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Vorgemisch, einbringen. Diese Stoffe können dazu dienen, die Duftperlen anzufärben oder ihnen anwendungstechnische Vorteile zu verleihen. Es können aber auch Waschmittelinhaltstoffe zugegeben werden, deren übliche Einarbeitung verfahrenstechnische Nachteile mit sich bringt. So werden üblicherweise in geringen Mengen eingesetzte Stoffe wie optische Aufheller, Phosphonate, Farbübergangsinhibitoren etc. nachträglich zugemischt. Durch die Einbringung dieser Stoffe in das erfindungsgemäße Verfahren werden Duftstoff-Formkörper, insbesondere Duftperlen hergestellt, die weitere Wirksubstanzen enthalten und so als Duft- und Wirkcompound in Wasch- und Reinigungsmittel eingebracht werden können. Darüber hinaus wird auf diese Weise bei der Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln ein zusätzlicher Verfahrensschritt eingespart.

20 25 In weiteren Ausführungsformen sieht die vorliegende Erfindung die Verwendung von Duftstoff-Formkörpern, insbesondere Duftperlen, mit Schüttgewichten oberhalb von 700 g/l; hergestellt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren durch Granulation oder Preßagglomeration eines festen und im wesentlichen wasserfreien Vorgemischs aus

30 a) 65 bis 95 Gew.-% Trägerstoff(en),  
b) 0 bis 10 Gew.-% Hilfsstoff(en) sowie  
c) 5 bis 25 Gew.-% Parfüm,

zur Beduftung von Wasch- und Reinigungsmitteln vor.

35 In einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung daher Wasch- oder Reinigungsmittel, die erfindungsgemäß hergestellte Duftstoff-Formkörper, insbesondere Duftperlen, in Mengen von mehr als 0,5 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 1 Gew.-% und insbesondere mehr als 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Wasch- oder Reinigungsmittel, enthalten.

40 45 Die erfindungsgemäß hergestellten Duftstoff-Formkörper, insbesondere Duftperlen, können in übliche Wasch- und Reinigungsmittel eingearbeitet werden und dienen dann gemäß oben genannter Verwendung zur Beduftung dieser Mittel. Es ist aber auch möglich, die erfindungsgemäß hergestellten Duftstoff-Formkörper, insbesondere Duftperlen, separat als Bestandteil eines "Baukasten"-Systems anzubieten, bei dem der Verbraucher ein parfümfreies Basiswaschmittel erwirbt und verschiedene Duftstoff-Formkörper, insbesondere Duftperlen, zumischen kann, um so je nach Art der behandelten Wäsche unter den verschiedensten Duftvarianten auswählen zu können.

50 55 Nutzt man die oben beschriebene Möglichkeit, untergeordnete Mengen weiterer Stoffe in das Vorgemisch einzuarbeiten, so kann man mit Hilfe der erfindungsgemäß hergestellten Duftstoff-Formkörper, insbesondere Duftperlen, Wasch- und Reinigungsmittel herstellen, die aus mindestens zwei Compounds bestehen, wobei die Duftstoff-Formkörper, insbesondere Duftperlen eines dieser Compounds sind. Dabei werden die Bestandteile der Wasch- und Reinigungsmittel, die nicht oder nicht in ausreichender Menge in den Duftstoff-Formkörpern enthalten sind, in Form eines oder mehrerer Compounds mit den Duftstoff-Formkörpern, insbesondere Duftperlen, vermischt. Eine weitere Ausführungsform der Erfindung betrifft daher Wasch- oder Reinigungsmittel, die durch Vermischen von mindestens zwei Compounds hergestellt werden, wobei mindestens ein Compound aus Duftstoff-Formkörpern, insbesondere Duftperlen, mit Schüttgewichten oberhalb 700 g/l besteht, die durch Granulation oder Preßagglomeration eines festen und im wesentlichen wasserfreien Vorgemischs aus 65 bis 95 Gew.-% Trägerstoff(en), 0 bis 10 Gew.-% Hilfsstoff(en), 5 bis 25 Gew.-% Parfüm sowie 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% und insbesondere 1 bis 2 Gew.-% eines oder mehrerer Stoffe aus der Gruppe der Farbstoffe, optischen Aufheller, Komplexbildner, Farbübergangsinhibitoren, Enzyme und soil-release-Polymere, besteht.

60 65 Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Aufbringen von Duftstoffen auf Textilgut in einer Waschmaschine durch Zugabe von duftstoffhaltigen Formkörpern, insbesondere Duftperlen, im Spülgang, wobei Formkörper mit Schüttgewichten oberhalb von 700 g/l; hergestellt nach dem erfindungsgemäß Verfahren durch Granulation oder Preßagglomeration eines festen und im wesentlichen wasserfreien Vorgemischs aus

a) 65 bis 95 Gew.-% Trägerstoff(en),  
b) 0 bis 10 Gew.-% Hilfsstoff(en) sowie  
c) 5 bis 25 Gew.-% Parfüm,

65 70 in den Wasch- oder Spülgang eines maschinellen Waschverfahrens zur nassen Wäsche gegeben werden.

# DE 197 46 780 A 1

## Beispiele

Durch Vermischen der nachfolgend genannten Rezepturbestandteile in einem Lödige-Mischer wurde ein rieselfähiges Vorgemisch hergestellt, das in einem Extruder verdichtet und plastifiziert wurde.

5

Tabelle 1

Duftperlen-Vorgemisch (Zusammensetzung in Gew.-%)

	DUP 1	DUP 2	DUP 3	DUP 4	DUP 5	DUP 6
Na-Salz einer Fettsäure (80% Palm/ 20% Cocos)	85,7	88,0	88,0	-	-	-
Zeolith X	-	-	-	10,0	-	-
Na-Silikat, Modul 2,4	-	-	-	-	10,0	-
PEG 4000	4,8	-	4,0	7,0	7,0	6,0
Sprühgranulat 1	-	-	-	73,0	-	-
Sprühgranulat 2	-	-	-	-	73,0	-
Sprühgranulat 3	-	-	-	-	-	79,0
Parfümöl	9,5	12,0	8,0	10,0	10,0	15,0

10

15

20

25

30

Zusammensetzung der Sprühgranulate (durch Sprühtrocknung hergestellte Tensidcompounds)

Sprühgranulat 1:

35

26,17 Gew.-% Na-C<sub>9-13</sub>-Alkylbenzolsulfonat  
4,00 Gew.-% Natriumcarbonat  
55,63 Gew.-% Zeolith 4A  
0,70 Gew.-% Salze aus Lösung  
13,00 Gew.-% Wasser  
0,50 Gew.-% Natriumhydroxid

40

Sprühgranulat 2:

45

30,00 Gew.-% Na-C<sub>9-13</sub>-Alkylbenzolsulfonat  
4,25 Gew.-% Natriumcarbonat  
53,73 Gew.-% Natriumsilikat, Modul 2,4  
0,85 Gew.-% Salze aus Lösung  
11,17 Gew.-% Wasser

Sprühgranulat 3:

50

10,00 Gew.-% Na-C<sub>9-13</sub>-Alkylbenzolsulfonat  
1,65 Gew.-% C<sub>16-18</sub>-Fettalkohol + 5 EO  
8,75 Gew.-% Zeolith 4A  
4,50 Gew.-% Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer, Na-Salz  
1,00 Gew.-% 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP)  
3,00 Gew.-% Natriumsulfat  
0,85 Gew.-% Natriumhydroxid  
5,00 Gew.-% optische Aufheller  
0,50 Gew.-% Salze aus Lösung  
14,75 Gew.-% Wasser

55

60

Das gut rieselfähige Vorgemisch wies nach dem Verlassen des Mischers ein Schüttgewicht von ca. 400 g/l auf und wurde in einen Zweiwellenextruder der Fa. Lihotzky gegeben und unter Druck plastifiziert und extrudiert.

Das plastifizierte Vorgemisch verließ den Extruder bei einem Druck von 85 bar durch eine Lochplatte mit Austrittsbohrungen von 0,5 bzw. 0,7 bzw. 0,85 bzw. 1,2 mm Durchmesser. Die extrudierten Stränge wurden mit einem rotierenden Abschlagmesser auf ein Länge/Durchmesser-Verhältnis von ca. 1 abgeschlagen und in einem Marumerizer® verrundet. Nach dem Absieben der Feinanteile (< 0,4 mm) und der Grobanteile (> 2,0 mm) wiesen die Extrudate die in Tabelle 2 genannten physikalischen Eigenschaften auf.

65

Tabelle 2

## Physikalische Eigenschaften der Duftperlen

	DUP 1	DUP 2	DUP 3	DUP 4	DUP 5	DUP 6
Schüttgewicht [ $g l^{-1}$ ]	760	750	770	800	790	805
realisierte Granulatdurchmesser [mm]	0,5	0,5	0,5 / 0,7 / 0,85 / 1,2	0,7 / 0,85 / 1,2 / 1,4	0,7 / 0,85 / 1,2	0,85 / 1,2 / 1,4

Die erfindungsgemäß hergestellten Duftperlen DUP 1 bis DUP 6 wurden mit analog zusammengesetzten Extrudaten verglichen, bei denen die betreffenden Parfümöl in üblicher Verfahrensweise auf die extrudierten und verrundeten Partikel, die mit feinteiligem Zeolith abgepudert waren, aufgesprüht wurde.

Um die erfindungsgemäß Variante der Aufteilung der Duftstoffe zu demonstrieren, wurde weiterhin ein Extrudat hergestellt, das einen Teil des Parfüms enthielt und darüber hinaus mit dem Rest des Parfüms besprüht wurde. Dieses Mittel wurde mit einem Vergleichsextrudat verglichen, bei dem die Gesamtmenge des Parfüms via Bedüfung aufgebracht wurde.

Die Zusammensetzung der Parfümöl, die in den einzelnen Duftperlen verwendet wurden, ist in Tabelle 3 angegeben. Die Bedeutung des Produkts sowie von behandelten Textilien (Baumwolle) wurde als subjektiver Geruchseindruck von Parfümeuren beurteilt. Hierbei geben die Zahlenwerte in der Bewertungstabelle (Tabelle 4) die Anzahl der Parfümeure an, die die jeweiligen Produkte bzw. die mit dem jeweiligen Mittel behandelten Textilien als "stärker duftend" eingestuft haben. Da in den unterschiedlichen Ricchtests eine verschidene Zahl von Parfümeuren anwesend war, addieren sich die Werte in den Spalten "Parfümeure" nicht immer auf den gleichen Wert. Der erste Block der ersten Spalte (Produkt) ist folglich so zu lesen, daß von 5 Parfümeuren 4 die erfindungsgemäß hergestellten Extrudate als stärker duftend bewertet haben. Die Ergebnisse der Riechtests sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tabelle 3

## Zusammensetzung der Parfümöl [Gew.-%]

## Parfümöl DUP 1, 3, 5

Bergamottöl	15,0
Dihydromyrcenol	20,0
Citronenöl Messina	7,5
Mandarinenöl	2,5
Orangenöl süß	5,0
Allylamylglycolat	2,0
Cyclovertal	0,5
45 Lavandinöl	2,5
Muskateller Salbeiöl	1,0
Lilial	2,0
β-Damascone	0,1
50 Geraniumöl Bourbon	3,0
Hedione	5,0
Cyclohexylsaliclat	4,0
Vertofix Coeur	10,0
Iso-E-Super	5,0
Ambroxan	1,6
55 Ethylenbrassyat	10,0
Evernyl	1,0

## Parfümöl DUP 2, 4, 6

Phenylethylakohol	52,0
Dimethylbenzylcarbinylacetat	2,5
Iraldein gamma	5,0
Phenylessigsäure	0,5
65 Geranylacetat	2,0
Benzylacetat	30,0
Rosenoxid L 10% in DPG	2,5

DE 197 46 780 A 1

Romilat	20,0
Irotyl	0,5
Cyclohexylsalicylat	20,0
Floramat	10,0

Tabelle 4

### Duftverstärkung (Präferenz der Intensität)

	Parfümeure (Präferenz der Intensität)		
	Produkt	feuchte Wäsche	trockene Wäsche
0,4 % Parfümöl via DUP 3 (0,5 mm)	4	5	3
0,4 % Parfümöl (aufgesprüht)	1	1	1
0,4 % Parfümöl via DUP 3 +	4	5	4
0,1 % Parfümöl (aufgesprüht)			
0,5 % Parfümöl (aufgesprüht)	2	1	2
0,2 % Parfümöl via DUP 1 +	4	6	4
0,2 % Parfümöl via DUP 3			
0,4 % Parfümöl (aufgesprüht)	2	0	2
0,4 % Parfümöl via DUP6	4	5	4
0,4 % Parfümöl (aufgesprüht)	1	0	1

In einer weiteren Testreihe wurden jeweils zwei Produkte über Duftperlen beduftet, während ein drittes auf herkömmliche Weise über das Aufsprühen der gleichen Menge Parfüm beduftet wurde. Die Proben wurden dabei durch sechs verschiedene Parfümeure bewertet, wobei diese eine Rangfolge mit der Wertung 1 ("duftet am besten") bis 3 ("schlechtest duftendes Produkt") vornahmen. Die Ergebnisse dieses Drei-Produkte-Tests zeigen die Tabellen 5 und 6, in denen die Werte in der jeweils vorletzten Spalte die Summe aus den sechs Einzelwerten darstellen. Diese Spalte stellt somit die gemittelte Rangfolge über die Bewertungen der sechs Parfümeure dar, wobei im Gegensatz zu den oben angegebenen Tabellen die kleineren Zahlen die besseren Duftergebnisse charakterisieren (ranking). Die letzte Spalte zeigt die gemittelte Plazierung.

Tabelle 5

Duftverstärkung auf feuchter Wäsche (Präferenz der Intensität)

	Parfümeure (Präferenz der Intensität)							
	feuchte Wäsche						$\Sigma$	Platz
	3	3	2	1	3	2		
5	0,4 % Parfümöl (aufgesprüht)	3	3	2	1	3	2	14
10	0,4 % Parfümöl via DUP 3 (0,5 mm)	1	1	1	3	2	1	9
15	0,4 % Parfümöl via DUP 4 (1,2 mm)	2	2	3	2	1	3	13
20	0,4 % Parfümöl (aufgesprüht)	2	3	3	3	3	2	16
25	0,2 % Parfümöl via DUP 3 (0,5 mm) +	1	1	2	1	1	1	7
30	0,2 % Parfümöl via DUP 5 (1,2 mm)							
	0,2 % Parfümöl via DUP 4 (1,2 mm) +	3	2	1	2	2	3	13
	0,2 % Parfümöl via DUP 5 (1,2 mm)							
35	0,4 % Parfümöl (aufgesprüht)	3	2	3	3	3	3	17
40	0,2 % Parfümöl via DUP 4 (1,4 mm)	2	3	1	1	2	2	11
45	0,2 % Parfümöl via DUP 6 (1,4 mm)	1	1	2	2	1	1	8

Tabelle 6

Duftverstärkung auf trockener Wäsche (Präferenz der Intensität)

	Parfümeure (Präferenz der Intensität)							
	trockene Wäsche						$\Sigma$	Platz
	3	3	2	3	2	2		
40	0,4 % Parfümöl (aufgesprüht)	3	3	2	3	2	15	3
45	0,4 % Parfümöl via DUP 2 (0,5 mm)	1	1	1	1	3	1	8
50	0,4 % Parfümöl via DUP 4 (0,5 mm)	2	2	3	2	1	3	13
55	0,4 % Parfümöl (aufgesprüht)	3	2	3	3	2	3	16
60	0,2 % Parfümöl via DUP 3 (0,5 mm) +	1	1	2	1	3	1	9
	0,2 % Parfümöl via DUP 5 (1,2 mm)							
	0,2 % Parfümöl via DUP 4 (1,2 mm) +	2	3	1	2	1	2	13
	0,2 % Parfümöl via DUP 5 (1,2 mm)							
65	0,4 % Parfümöl (aufgesprüht)	3	3	2	3	3	3	17
70	0,2 % Parfümöl via DUP 4 (1,4 mm)	2	1	3	1	2	2	11
75	0,2 % Parfümöl via DUP 6 (1,4 mm)	1	2	1	2	1	1	8

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Duftstoff-Formkörpern, insbesondere Duftperlen, mit Schüttgewichten oberhalb

# DE 197 46 780 A 1

von 700 g/l, dadurch gekennzeichnet, daß ein festes und im wesentlichen wasserfreies Vorgemisch aus

- a) 65 bis 95 Gew.-% Trägerstoff(en),
- b) 0 bis 10 Gew.-% Hilfsstoff(en) sowie
- c) 5 bis 25 Gew.-% Parfüm

einer Granulation oder Preßagglomeration unterworfen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das feste und im wesentlichen wasserfreie Vorgemisch einer Preßagglomeration, vorzugsweise einer Extrusion, einer Walzenkompaktierung oder einer Pelletierung unterworfen wird.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Vorgemisch insgesamt einen Wassergehalt von nicht mehr als 15 Gew.-% aufweist, wobei dieses Wasser nicht in freier Form vorliegt und vorzugsweise der Gehalt an nicht an Zeolith und/oder Silikaten gebundenem Wasser nicht mehr als 10 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als 7 Gew.-% beträgt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Trägerstoff(e) ein oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Tenside, Tensidcompounds, Di- und Polysaccharide, Silikate, Zeolithe, Carbonate, Sulfate und Citrate in Mengen von 65 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise von 70 bis 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des entstehenden Formkörpers, eingesetzt werden.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Trägerstoff(e) ein oder mehrere Aniontensidcompounds oder Anionentside, insbesondere Seifen, in Mengen von 75 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise von 80 bis 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des entstehenden Formkörpers, eingesetzt werden.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Trägerstoff(e) ein oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Natriumsalze von gesättigten oder ungesättigten C<sub>8</sub>–C<sub>24</sub>-Fettsäuren, vorzugsweise von gesättigten oder ungesättigten C<sub>12</sub>–C<sub>18</sub>-Fettsäuren und insbesondere von gesättigten oder ungesättigten C<sub>16</sub>-Fettsäuren, in Mengen von 75 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise von 80 bis 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des entstehenden Formkörpers, eingesetzt werden.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Hilfsstoff(e) ein oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Polyethylenglycole, der Fetalkoholalkoxylate und der Fettsäurealkoxylate in Mengen von 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 9 Gew.-% und insbesondere von 5 bis 7 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des entstehenden Formkörpers, eingesetzt werden.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Hilfsstoff(e) ein oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Polyethylenglycole mit Molmassen zwischen 2 und 15 kgmol<sup>-1</sup>, vorzugsweise zwischen 4 und 10 kgmol<sup>-1</sup>, in Mengen von 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 9 Gew.-% und insbesondere von 5 bis 7 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des entstehenden Formkörpers, eingesetzt werden.

9. Verwendung von Duftstoff-Formkörpern, insbesondere Duftperlen, mit Schüttgewichten oberhalb von 700 g/l, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 8 durch Granulation oder Preßagglomeration eines festen und im wesentlichen wasserfreien Vorgemischs aus

- a) 65 bis 95 Gew.-% Trägerstoff(en),
- b) 0 bis 10 Gew.-% Hilfsstoff(en) sowie
- c) 5 bis 25 Gew.-% Parfüm

zur Beduftung von Wasch- und Reinigungsmitteln.

10. Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend Duftstoff-Formkörper, insbesondere Duftperlen, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 8, in Mengen von mehr als 0,5 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 1 Gew.-% und insbesondere mehr als 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Wasch- oder Reinigungsmittel.

11. Wasch- oder Reinigungsmittel, hergestellt durch Vermischen von mindestens zwei Compounds, wobei mindestens ein Compound, aus Duftstoff-Formkörpern, insbesondere Duftperlen, mit Schüttgewichten oberhalb 700 g/l besteht, die durch Granulation oder Preßagglomeration eines festen und im wesentlichen wasserfreien Vorgemischs aus

- a) 65 bis 95 Gew.-% Trägerstoff(en),
- b) 0 bis 10 Gew.-% Hilfsstoff(en),
- c) 5 bis 25 Gew.-% Parfüm sowie
- d) 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% und insbesondere 1 bis 2 Gew.-% eines oder mehrerer Stoffe aus der Gruppe der Farbstoffe, optischen Aufheller, Komplexbildner, Farübertragungsinhibitoren, Enzyme und soilrelease-Polymere

besteht.

12. Verfahren zum Aufbringen von Duftstoffen auf Textilgut in einer Waschmaschine durch Zugabe von Duftstoff-Formkörpern im Spülgang, dadurch gekennzeichnet, daß Duftstoff-Formkörper, insbesondere Duftperlen, mit Schüttgewichten oberhalb 700 g/l, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 8 durch Granulation oder Preßagglomeration eines festen und im wesentlichen wasserfreien Vorgemischs aus

- a) 65 bis 95 Gew.-% Trägerstoff(en),
- b) 0 bis 10 Gew.-% Hilfsstoff(en) sowie
- c) 5 bis 25 Gew.-% Parfüm,

in den Wasch- oder Spülgang eines maschinellen Waschverfahrens zur nassen Wäsche gegeben werden.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)